

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-336059

(43)Date of publication of application : 28.11.2003

(51)Int.CI. C09K 11/64 C04B 35/599

(21)Application number : 2002-149022

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE

(22)Date of filing : 23.05.2002

(72)Inventor : MITOMO MAMORU
ENDO TADASHI
KOMATSU MASAKAZU

(54) SIALON PHOSPHOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a low-cost sialon phosphor which is prepared by subjecting a rare earth metal to a solution treatment and enhances the luminance of a white diode which uses a blue-emitting diode as a light source.

SOLUTION: This sialon phosphor is a powder comprising at least 40 wt.% α -sialon, at most 40 wt.% β -sialon, and at most 30 wt.% unreacted silicon nitride. The α -sialon has a structure of a Ca- α -sialon represented by the formula: $(Cax, My)(Si, Al)12(O, N)16$ [wherein M is at least one metal selected from among Eu, Tb, Yb, and Er; $0.05 < (x+y) < 0.3$; $0.02 < y < 0.27$; and $0.03 < y < 0.3$] of which the Ca positions are partly substituted by another metal M.

LEGAL STATUS [Date of request for examination] 03.12.2002

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-336059

(P2003-336059A)

(43)公開日 平成15年11月28日 (2003.11.28)

(51)Int.Cl.⁷
C 09 K 11/64
C 04 B 35/599

識別記号
C Q D

F I
C 09 K 11/64
C 04 B 35/58

テマコード^{*}(参考)
4 G 0 0 1
3 0 2 C 4 H 0 0 1
3 0 2 N
3 0 2 Y

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号

特願2002-149022(P2002-149022)

(71)出願人 301023238

独立行政法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目2番1号

(22)出願日

平成14年5月23日 (2002.5.23)

(72)発明者 三友 譲
茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立
行政法人物質・材料研究機構内

(72)発明者 遠藤 忠
宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉07 東北大
学大学院工学研究科内

(72)発明者 小松 正和
宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉07 東北大
学大学院工学研究科内

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 サイアロン系蛍光体

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 青色発光ダイオードを光源とする白色ダイオードの高輝度化を可能とする、希土類金属を固溶した、低価格なサイアロン系蛍光体の提供。

【解決手段】一般式 $(Ca_xM_y)(Si_1-xAl_1-yO_xN_y)_z$ で示される $Ca-\alpha$ -サイアロンの Ca 位置を部分的に他の金属 M で置換した構造をもつ α -サイアロン 40重量%以上、 β -サイアロンが40重量%以下、未反応の窒化ケイ素が30重量%以下の粉末から成るサイアロン系蛍光体(ただし、 M は、Eu,Tb,Yb,Erから選ばれた一種または2種以上の金属であり、 $0.05 < (x+y) < 0.3$ 、 $0.02 < x < 0.27$ 、 $0.03 < y < 0.3$ である)。

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式 $(Ca_xM_y)(Si_1-xAl_x)(O,N)_z$ で示される $Ca-\alpha$ -サイアロンの Ca 位置を部分的に他の金属 M で置換した構造をもつ α -サイアロン40重量%以上、 β -サイアロンが40重量%以下、未反応の窒化ケイ素が30重量%以下の粉末から成るサイアロン系蛍光体(ただし、 M は、 Eu, Tb, Yb, Er から選ばれた一種または2種以上の金属であり、 $0.05 < (x+y) < 0.3$ 、 $0.02 < x < 0.27$ 、 $0.03 < y < 0.3$ である)。

【請求項2】粉末全体の化学組成が $Si_3N_4-a(M_2O_3 \cdot 9A1N)$ 、 $Si_3N_4-b(CaO \cdot 3AlN)$ および $Si_3N_4-c(AlN \cdot Al_2O_3)$ の3本の組成線から成る範囲内で、 $4 \times 10^{-3} < a < 4 \times 10^{-2}$ 、 $8 \times 10^{-3} < b < 8 \times 10^{-2}$ および $10^{-2} < c < 10^{-1}$ の範囲内である特許請求項1記載のサイアロン系蛍光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この出願の発明は、希土類元素で光学的に活性化させたサイアロン蛍光体に関する。さらに詳しくは、青色発光ダイオード(青色LED)または紫外発光ダイオード(紫外LED)を光源とする白色発光ダイオード(白色LED)の高輝度化を可能とするサイアロン蛍光体に関する。

【0002】

【従来の技術】ケイ酸塩、リン酸塩(例えばアバタイトなど)、さらにアルミニン酸塩を母体材料とし、これら母体材料に遷移金属若しくは希土類金属をドープした蛍光体が、広く知られている。一方、窒化物若しくは酸窒化物を母体材料とし、遷移金属若しくは希土類金属を活性化金属とする蛍光体は、さほど知られていない。窒化物蛍光体としては、例えば、文献「Izv. Akad. Nauk SSSR, N eorg. Master」17(8), 1431-5(1981)に、希土類元素により活性化させたマグネシウム窒化ケイ素($MgSiN_4$)が記載されている。

【0003】最近では、歪んだウルツ型構造を有する $ZnSiN_4$ に Mn を付活させた赤色蛍光体(T. Endo et al. 「High pressure synthesis of "periodic compound" and its optical and electrical properties」, In T. Tsuruta, M. Doyama and Seno (Editors), New Functionality Materials, Volume C, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp. 107-112(1993))や、 $CaSiN_4$ に Eu を付活させた赤色蛍光体(S.S. Lee et al. 「Photoluminescence and Electroluminescence Characteristic of $CaSiN_2:Eu$ 」, Proc. PIE-Int. Soc. Opt. Eng., 3241, 75-83(1997))、さらに、 $Ba_2Si_2N_6$ に Eu を付活させた蛍光体などが報告されているのみである。

【0004】酸窒化物蛍光体については、ベータサイアロンを母体材料とする蛍光体(特開昭60-206889号公報)をはじめ、ケイ酸塩鉱物やアバタイト構造を有する

- Y-Si-O-N系複合酸窒化ケイ素に Ce を付活させた蛍光体(J.W.H. van Krevel et al. 「Long wavelength Ca^{2+} emission in Y-Si-O-N materials」, J. Alloys and Compounds, 268, 272-277(1998))や、ベータアルミナ構造を有する $Ba_{1-x}Eu_xAl_{11}O_{16}N$ 蛍光体(H. Hintzen et al. 「On the Existence of Europium Aluminum Oxynitrides with a Magnetoplumbite or β -Alumina-Type Structure」, J. Solid State Chem. 142, 48-50(1999)、及びS.R. Jansen et al. 「Eu-Doped Barium Aluminum Oxynitride with β -Alumina-Type Structure as New Blue-Emitting Phosphor」, J. Electrochem. Soc., 146, 800-806(1999))が報告されている。最近では、オキシナイトライドガラスを母体材料とする蛍光体が提案されているのみである(特願2000-030280、特開2001-214162号公報)。本発明者等もすでに α -サイアロン蛍光体(特願2001-171831号)や $(La,Ce)Si_3N_4$ (特願2001-288156号)を発明した。
- 【0005】ところで、防災照明若しくは信号灯などの信頼性が要求される分野、車載照明や液晶のバックライトのように小型軽量化が望まれる分野、また、駅の行き先案内板のように視認性が必要とされる分野などには、白色LEDが用いられてきている。この白色LEDの発光色、すなわち白色光は、光の混色により得られるものであり、発光源である波長450~550nmのInGaN系の青色LEDが発する青色光と、蛍光体が発する黄色光とが混合したものである。
- 【0006】このような白色LEDに適当な蛍光体としては、組成式： $(Y,Gd)(Al,Ga)_3O_12$ で示されるYAG系酸化物に Ce をドープした蛍光体が最もよく用いられている。
- 30 この蛍光体は、発光源である前記InGaN系の青色LEDチップの表面に薄くコーティングされる。
- 【0007】【発明が解決しようとする課題】しかしながら、酸化物系蛍光体は、一般に、励起波長が400nmを越えると、スペクトル強度が著しく減少するという欠点を有している。したがって、InGaN系の青色LEDのチップ表面にYAG系酸化物からなる蛍光体をコーティングして得られる白色LEDは、蛍光体であるYAG系酸化物の励起エネルギーと、光源の青色LEDの励起エネルギーとが一致せず、励起エネルギーが効率よく変換されないため、高輝度の白色LEDを作成することは難しいとされていた。本発明者等が開発した α -サイアロン蛍光体(特願2001-171831号)は α -サイアロン単相であり、多重の希土類金属を添加する必要があった。
- 【0008】本発明者らは、発光の中心となる希土類元素の周りを囲む酸素原子を窒素原子に置き換え、希土類元素の電子が、周りにある原子から受ける影響を緩和させることにより、従来の酸窒化物蛍光体が示す励起・発光ピークの位置が長波長側に移行するとの技術的知見を得、この技術的知見に基づき、 α -サイアロンを用い、

3

可視領域（ $\leq 500\text{nm}$ ）にも及ぶ励起スペクトルを有する発光体を前述の通り発明した（特願2001-288156号）。ただし、 α -サイアロンは安定化のために多量の希土類金属を添加・固溶させる必要があり、低価格化に限界がある。

【0009】

【課題を解決するための手段】この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、青色発光ダイオード（青色LED）を光源とする白色発光ダイオード（白色LED）の高輝度化を可能とする、希土類元素を固溶した α -サイアロンと β -サイアロンおよび未反応の窒化ケイ素からなるサイアロン系蛍光体を提供する。

【0010】本発明は、前記技術的知見を基礎とし発光効率の高い組成領域について鋭意検討した結果、 α -サイアロン単独と同等な特性がCaによって安定化された α -サイアロンのCa位置の一部を希土類金属(M)の一種または二種以上で置換した（ただし、MはEu、Tb、Yb、又はEr） α -サイアロン、 β -サイアロンおよび未反応の窒化ケイ素の混合物材料を見出し、高輝度の白色LEDを可能とする本出願の発明を完成させたのである。本発明では、先になした発明（特願2001-171831号）より少量の希土類金属の添加により蛍光体が作製でき、材料の低価格化に有用である。

【0011】また、母体材料が α -サイアロンであることから、この出願の発明の希土類元素で付活させたサイアロン系の蛍光体は母体材料の α -サイアロンの長所をも兼ね備え、化学的、機械的および熱的特性に優れるため、蛍光材料としても安定で長寿命が期待できる。また、上記性質に優れるため励起エネルギーが失われる原因となる熱的緩和現象を抑えることができ、したがって、本発明のCaと共に希土類元素を固溶させた α -サイアロンは温度上昇とともに発光強度の減少率が小さくなる。このため、使用可能な温度域はこれまでの蛍光体に比べ広くなる。

【0012】そして、この出願の発明のCaと希土類元素を固溶した α -サイアロン蛍光体は、組成式中のO/N比、金属Mの種類の選択等により紫外線からX線、さらには電子線によって励起可能となる。

【0013】本発明は、前述の課題を解決するものとして、希土類金属（Eu、Tb、Yb、Er）の添加量を減らしても、先願の発明と同等の発光特性を示す材料を提供するにある。 α -サイアロン構造を安定化するにはある一定値以上の元素の固溶が必要である。Caと三価の金属の固溶量をそれぞれx、yとすると $(x+y)$ の値は熱力学的平衡状態では0.3以上である必要がある。

【0014】本発明では、所定量より少ない添加か熱力学的に平衡に達しないかの理由により、単相の α -サイアロンのみでなく、 β -サイアロンや未反応の窒化ケイ素の残留する組織を有する材料である。

【0015】本発明の蛍光体の金属添加量は粉末の化学

4

組成において、 $0.05 < (x+y) < 0.3$ 、かつ $0.02 < x < 0.27$ 、 $0.03 < y < 0.3$ の範囲である。添加量が上記の下限以下であれば α -サイアロンの量が少くなり発光強度が低下し、上記の上限以上となると α -サイアロンのみとなり添加量が多すぎて、本発明の目的を達しない。上記の式の範囲内であれば、 α -サイアロン40重量%以上、 β -サイアロンが40重量%以下、未反応の窒化ケイ素が30重量%以下から成るサイアロン系蛍光体が得られる。未反応の窒化ケイ素があるにもかかわらず発光強度が高いのは、 α -サイアロンが窒化ケイ素の上にエピタキシャル成長し、励起光に対して表面部分が主に応答するため、実質的には単独の α -サイアロンに近い特性が得られるためである。

【0016】本発明の蛍光体は、 $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{M}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の混合粉末を不活性ガス雰囲気で1650～1900°Cの範囲内で加熱して焼結体としたものを粉碎して得られる。CaOは不安定で空気中の水蒸気と容易に反応するので、炭酸カルシウムや水酸化カルシウムの形で加え、高温に加熱する過程でCaOとするのが普通である。

【0017】本発明の蛍光体の化学組成をM- α -サイアロン、 $\text{Ca}-\alpha$ -サイアロンおよび β -サイアロンの組成範囲で記述すると $\text{Si}_3\text{N}_4-a(\text{M}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{AlN})$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4-b(\text{CaO} \cdot 3\text{AlN})$ および $\text{Si}_3\text{N}_4-c(\text{AlN} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$ の3本の組成線から成る範囲内で、 $4 \times 10^{-3} < a < 4 \times 10^{-2}$ 、 $8 \times 10^{-3} < b < 8 \times 10^{-2}$ および $10^{-2} < c < 10^{-1}$ の範囲内である。

【0018】本発明の蛍光体を窒化ケイ素を頂点とする三角錐の組成領域で示すと、図1の2つの三角形で挟まれた組成範囲となる。実際に生成する α -サイアロン粒子内の固溶量は上に述べたように安定化に必要な量 $x+y > 0.3$ であり、添加量がそれより少ない組成範囲内では $(x+y) > 0.3$ の組成を持つ α -サイアロン、希土類が固溶していない β -サイアロンおよび未反応の窒化ケイ素から構成される。他に少量の(5重量%以下)のガラス相が共存するのが一般的である。

【0019】本発明によると、希土類の添加量が少なく α -サイアロン単体でなくとも α -サイアロンが粒子表面に生成するため、発光特性に優れ、紫外一可視光励起蛍光体のみならず、電子線励起蛍光体にも応用が期待される。このように本発明の希土類を同時固溶させた $\text{Ca}-\alpha$ -サイアロンを含む複合焼結体は、白色LEDの実用化に有効である。

【0020】

【実施例】（実施例1） $\text{Si}_3\text{N}_4 : \text{Eu}_2\text{O}_3 : \text{CaO} : \text{AlN} = 79.0 : 1.5 : 2.2 : 15.8$ （モル比）の混合物（ただし、CaOは炭酸カルシウムとして加えた）を直径10mmの金型で200kg/cm²で成形後、窒素雰囲気で1750°Cに1時間、20MPaの加圧下でホットプレス焼結した。加熱後、焼結体を粉碎し粉末X線回折を測定すると、 α -サイアロン66重量%、 β -サイアロン18重量%およ

び未反応の α -窒化ケイ素15重量%から成る材料が得られた。

【0021】粉末全体の組成を α -サイアロンの組成式で示すと、 $(Ca_{0.11}, Eu_{0.14})(Si, Al)_{12}(O, N)_{16}$ である。材料の励起スペクトルは図2の(1)で示すもので、約300nmのピークは母材の $Ca-\alpha$ -サイアロンの励起によるもので、350~500nmのピークは $Eu-(O, N)$ の電荷移動吸収帯に帰属することから、InGaN系青色LED(450~500nm)を励起光として利用可能である。図3の(1)で示すのが発光スペクトルで、580nm付近にピークを持つ。

【0022】(実施例2) $Si_3N_4 : Eu_2O_3 : CaO : AlN : Al_2O_3 = 75.9 : 1.0 : 3.2 : 17.2 : 1.72$ (モル比)の混合物(ただし、 CaO は炭酸カルシウムとして加えた)を直径10mmの金型で200kg/cm²で成形後、アルゴン雰囲気で1750°Cに2時間加熱した。加熱後、焼結体を粉碎し粉末X線回折を測定すると、 α -サイアロン68重量%、 β -サイアロン24重量%および未反応の α -窒化ケイ素8重量%から成る材料が得られた。粉末全体の組成を α -サイアロンの組成式で示すと、 $(Ca_{0.11}, Eu_{0.06})(Si, Al)_{12}(O, N)_{16}$ である。材料は図2の(2)、図3の(2)のようにそれぞれ350~500nmに励起ピーク、550~650nmに発光ピークを示した。

【0023】(実施例3) $Si_3N_4 : Tb_2O_3 : CaO : AlN = 7.9.0 : 1.5 : 2.2 : 15.8$ (モル比)の混合物(ただし、 CaO は炭酸カルシウムとして加えた)を直径10mmの金型で200kg/cm²で成形後、窒素雰囲気で1700°Cに2時間加熱した。加熱後、焼結体を粉碎し粉末X線回折を測定すると、 α -サイアロン68重量%、 β -サイアロン16重量%および未反応の α -窒化ケイ素16重量%から成る材料が得られた。粉末全体の組成を α -サイアロンの組成式で示すと、 $(Ca_{0.11}, Tb_{0.14})(Si, Al)$

*₁₂(O, N)₁₆である。材料は約400nmおよび540nmに主なピークを持つ発光を示した。

【0024】(実施例4) $Si_3N_4 : Yb_2O_3 : CaO : AlN : Al_2O_3 = 75.9 : 1.0 : 3.2 : 17.2 : 1.72$ (モル比)の混合物(ただし、 CaO は炭酸カルシウムとして加えた)を直径10mmの金型で200kg/cm²で成形後、窒素雰囲気で1750°Cに2時間加熱した。加熱後、焼結体を粉碎し粉末X線回折を測定すると、 α -サイアロン70重量%、 β -サイアロン22重量%および未反応の α -窒化ケイ素8重量%から成る材料が得られた。粉末全体の組成を α -サイアロンの組成式で示すと、 $(Ca_{0.15}, Yb_{0.06})(Si, Al)_{12}(O, N)_{16}$ である。材料は450~600nmに幅広いピークを持つ発光を示した。

【0025】

【発明の効果】本発明の α -サイアロン系蛍光体は、従来実用化されていた酸化物蛍光体に比較して励起スペクトルが長波長側にシフトし、青色LEDの発光(450~500nm)に重なる。このため、青色LEDを励起光とする白色LEDの高輝度化を可能とする蛍光体が提供できた。

【0026】さらに、 α -サイアロンは耐熱材料として開発されたため、熱的・機械的および化学的安定性が高い。従って、厳しい環境下においても安定的な動作が可能で、耐光性に優れた α -サイアロン系蛍光体が提供される。

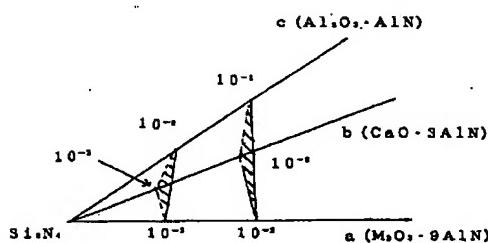
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の蛍光体の化学組成範囲(斜線で示した2枚の三角形にはさまれた組成範囲)と粉末全体の化学組成範囲を示す組成図である。

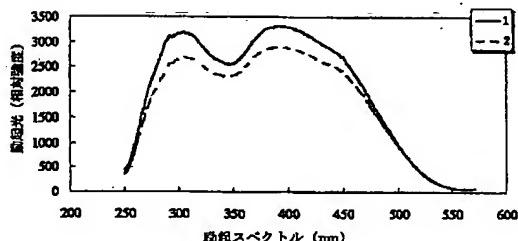
【図2】実施例1(実線1)および実施例2(点線2)の励起スペクトルを示すグラフである。

【図3】実施例1(実線1)および実施例2(点線2)の発光スペクトルを示すグラフである。

【図1】

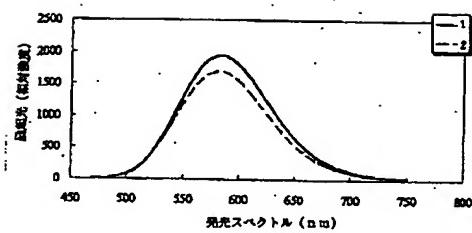


【図2】



BEST AVAILABLE COPY

[図3]



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G001 BA03 BA07 BA08 BA32 BA36
BB03 BB07 BB08 BB32 BB52
BC23 BC42 BC54 BD36 BE02
BE03
4H001 CA04 XA07 XA08 XA13 XA14
XA20 YA63 YA65 YA68 YA70

BEST AVAILABLE COPY